

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

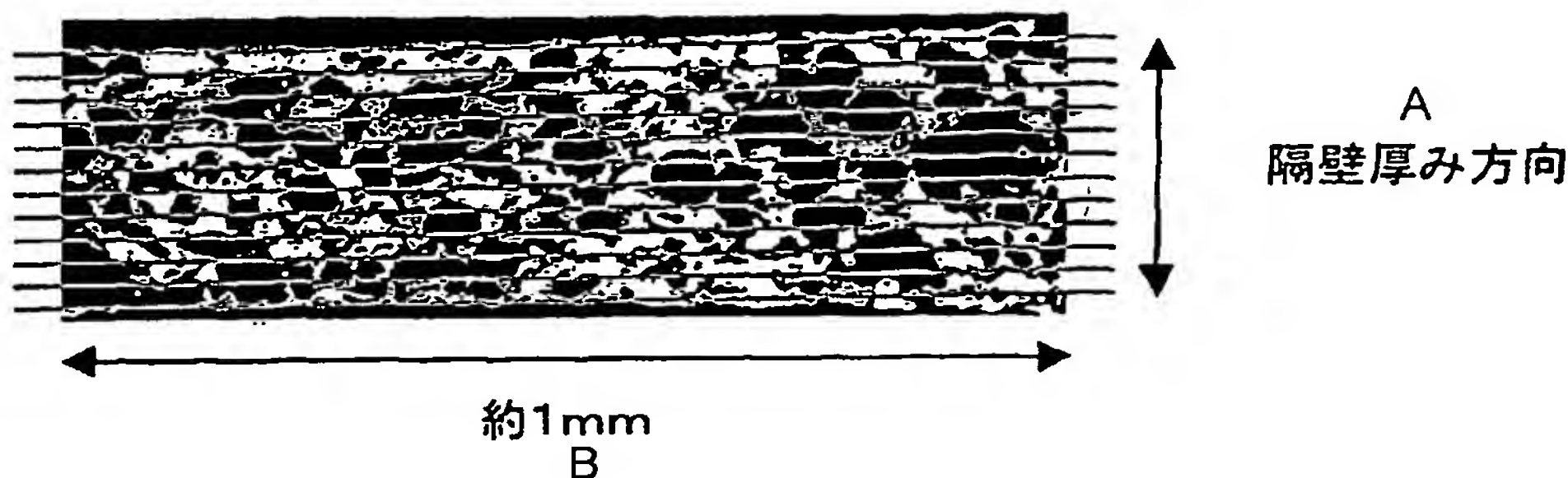
(10) 国際公開番号
WO 03/082437 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01D 39/20, 46/00, 467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 56 号 Aichi (JP).
F01N 3/02, C04B 38/00, B01J 32/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03082
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 14 日 (14.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-97400 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP
特願 2003-3433 2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野口 康 (NOGUCHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 56 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 西 英明 (NISHI, Hideaki) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 56 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 末信 宏之 (SUENOBU, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市 瑞穂区 須田町 2 番 56 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都 台東区 浅草橋 3 丁目 20 番 18 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: POROUS HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: 多孔質ハニカム構造体



A...DIRECTION OF DIAPHRAGM THICKNESS
B...APPROX. 1 mm

(57) Abstract: A porous honeycomb structure comprising a plurality of diaphragms constituted of a porous ceramic composed mainly of cordierite and having a porosity of 55 to 75% and an average pore diameter of 15 to 35 μ m, wherein the diaphragms have a pore distribution satisfying the conditional formula: $L_r > 0.3 \times P / 100 + 0.91$ (1) [wherein L_r represents an average development length ratio, and P represents a porosity determined from a total pore volume measured by a mercury penetration type porosimeter under the assumption that the true specific gravity of cordierite is 2.52 g/cc]. This porous honeycomb structure enables efficiently attaining enhancement of the efficiency of collection of soot, etc., reduction of pressure loss, enhancement of cleaning performance by effective utilization of catalyst and prolongation of collection period. Further, the porous honeycomb structure enables enhancing dissolution loss limit and isostatic strength at the time of filter regeneration.

(57) 要約: コーディエライトを主成分とし、気孔率 55~75%、平均気孔径 15~35 μ m の多孔質セラミックスからなる複数の隔壁を備える多孔質ハニカム構造体において、隔壁を、下記条件式 (1) に示す気孔分布を有するものとする。 $L_r > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \dots (1)$ 「上記条件式 (1) 中、 L_r は、平均展開長さ比を意味する。また、P は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を 2.52 g/cc とした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」この多孔質ハニカム構造体によれば、スート等の捕集効率の向上、圧力損失の低減、触媒の有効利用による浄化性能の向上、及び捕集時間の長期化を効果的に達成することができ、延いてはフィルター再生時における溶損限界及びアイソスタティック強度を向上させることができる。



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

多孔質ハニカム構造体

技術分野

本発明は、多孔質ハニカム構造体に関する。より詳しくは、隔壁の気孔分布を制御することにより、捕集時間の長期化、捕集効率の向上、及び圧力損失の低減を効果的に達成でき、延いてはフィルター再生時における溶損の防止やアイソスタティック強度の向上が可能な排ガス浄化用のフィルター、並びに浄化性能の向上や圧力損失の低減を効果的に達成することができるとともにアイソスタティック強度に優れる触媒担体、として適用できる多孔質ハニカム構造体に関するものである。

背景技術

自動車用エンジン、特に、ディーゼルエンジン等から排出される粒子状物質や NO_x の環境への影響が最近大きくクローズアップされてきており、このような有害物質を除去する重要な手段として、多孔質ハニカム構造体の利用が種々検討されている。

例えば、多孔質の隔壁により仕切られた複数の貫通孔を有するハニカム構造体において、貫通孔が開孔する両端面で互いに異なる位置で目封じした構造とし、一の端面に開口する各貫通孔に排ガスを流入させて、強制的にハニカム構造体内の隔壁を通過させることにより、排ガス中の粒子状物質を捕集、除去するハニカムフィルターが開発されている。また、触媒担持量を増大させることにより、浄化性能を向上させる新たな試みとして、全隔壁を高気孔率の多孔質体として、 H_2C や NO_x を分解する触媒を担持させたハニカム構造の触媒体も開発が進められている。

ところで、当該多孔質ハニカム構造体にあつては、フィルターとしての用途では、当然に、高い捕集効率を求められる。また、隔壁表面に開口する気孔に一定以上のスートが堆積すると、急激に圧力損失が増大するため、通常、一定時間使用後に高温で燃焼してスートを焼失させる再生工程が行われるが、この再生工程

が高頻度で行われると多孔質ハニカム構造体の劣化が促進されるため、捕集時間を長くして再生工程の回数を低減することが求められている。

更に、フィルターとしての用途では、フィルター再生時に多孔質ハニカム構造体が極めて高温化に曝されるため、当該フィルター再生による隔壁の溶損を防止するには、フィルター全体について一定以上の熱容量を有することが好ましく、スートを燃焼させ、当該フィルターを再生する際に隔壁の溶損を引き起こさない最大のスート量（スート限界再生量）が大きいことが望まれる。

他方、触媒担体としての用途では、近年、排ガス浄化性能をより向上させるために触媒担持量を増大させることが要請されており、高気孔率化したハニカム構造体に触媒を担持する試みが行われている。

また、何れの用途においても、低燃費化及び高出力化の要請が強いディーゼルエンジン等の燃焼機関に設置される多孔質ハニカム構造体にあつては、圧力損失の低減化が求められている。更にまた、何れの用途においても、多孔質ハニカム構造体は、大きな振動を継続的に受けるエンジンの近傍に設置されることから、金属ケース内に強固に把持する必要がある、ハニカム構造体全体について高いアイソスタティック強度が要求される。

従来、このような要請に応じるべく、隔壁の気孔分布を様々な範囲で制御したハニカム構造体等が開示されている。

例えば、特許第2726616号公報には、隔壁表面に開口する気孔の比表面積 (Mm^2/g) と、そのフィルター表面における表面粗さ ($\text{N}\mu\text{m}$) とを、 $1000\text{M} + 85\text{N} \geq 530$ に制御したハニカム構造体が開示されている。

しかし、このハニカム構造体は、シリカ、タルク等のセラミックス原料の粒径を制御したセラミックス原料を用いて製造されるものであり、気孔率が最大でも60%程度であった（特許第2726616号公報）。

また、このハニカム構造体は、隔壁全体の気孔率と隔壁表面に開口する気孔の比率以外の隔壁内部における気孔の分布については、何ら考慮するものではなく、捕集時間の長期化、捕集効率の向上、浄化性能の向上、及び圧力損失の低減といった要請を十分に満足し得るものではなかった。

これに対して、コーディエライト化原料に、造孔剤として、有機発泡剤と、カ

一ボンとを添加した原料を用いて、隔壁表面の気孔を、 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ の大孔に対して、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の小孔の数を $5 \sim 40$ 倍としたコーディエライトハニカム構造体（特開平9-77573号公報）が提案されている。

しかし、このハニカム構造体も、隔壁全体の気孔率に対する隔壁表面に開口する気孔の比率については何ら考慮するものではなかった。また、このハニカム構造体では、造孔材として、最初は密な粒子で、加熱により中空化する有機発泡剤を用いて製造されていた。このため、押出し成形直後に隔壁表面に開口する有機発泡剤は少なく、その後の乾燥工程等でバインダーが熱でゲル化し成形体が硬化すると、 100°C 以下の比較的低温で発泡するものでも、隔壁表面を突き破るほど大きく膨張するまでには至らず、隔壁表面に開口する気孔が少ないのが現状であった。この結果、このハニカム構造体では、隔壁の厚さ方向における気孔分布に偏りを有し、捕集効率の向上、捕集時間の長期化、及び圧力損失の低減といった要請を十分に満足し得るものではなかった。また、この気孔分布の偏りによって、隔壁内部で担持される触媒の量が非常に多いため、浄化反応に実際に寄与する有効利用率が小さく十分な浄化性能が得られなかった。更に、このような問題を解決すべく、隔壁全体の更なる高気孔率化を図ると、アイソスタティック強度の低下や熱容量低下によるフィルター再生時における局所的な隔壁の溶損を生じるという問題があった。

また、PMMA、PET等の非発泡系の造孔剤を用いて製造したハニカム構造体でも、上記同様、隔壁表面に開口する気孔は少ないのが現状であり、効果的に、捕集効率の向上、捕集時間の長期化、浄化性能の向上、及び圧力損失の低減といった要請を十分に満足し得るものではなく、隔壁全体の更なる高気孔率化を図った場合には、アイソスタティック強度の低下や熱容量低下によるフィルター再生時における局所的な隔壁の溶損を生じるという問題があった。

発明の開示

本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、スート等の捕集効率の向上、触媒の有効利用による浄化性能の向上、圧力損失の低減、及び捕集時間の長期化を効果的に達成することができ、延いてはフィルター再生時における溶損限界

及びアイソスタティック強度を向上することができる多孔質ハニカム構造体を提供することを目的とする。

そして、本発明者は、当該目的を達成すべく鋭意研究した結果、発泡済みの発泡樹脂を添加した坯土を用いてハニカム構造体を製造したところ、高気孔率で、しかも隔壁表面に開口する気孔が多数形成され、隔壁展開長さ比が全体の気孔率に対して特定値以上となる気孔分布のハニカム構造体を得られ、当該ハニカム構造体によれば、上述した従来の課題を解決し得るという知見に至り、本発明を完成した。

即ち、本発明は、コーディエライトを主成分とし、気孔率55～75%、平均気孔径15～35 μ mの多孔質セラミックスからなる複数の隔壁を備えるハニカム構造体であって、当該隔壁の気孔が、下記条件式(1)（以下、単に「条件式(1)」ということがある。）に示す気孔分布を有することを特徴とする多孔質ハニカム構造体を提供するものである。

$$L_r > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \quad \dots (1)$$

「上記条件式(1)中、 L_r は、下記数式(2)（以下、単に「数式(2)」ということがある。）により求められる平均展開長さ比を意味する。また、 P は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を2.52g/ccとした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」

$$L_r = L_o / 4 \quad \dots (2)$$

「上記数式(2)中、 L_o は、表面粗さ測定機を用い、隔壁表面の任意の10箇所について隔壁表面に沿って4mm（隔壁表面に開口した気孔の存在を無視した直線長さ）触針して求めた平均展開長さ（隔壁表面に開口した気孔の表面を含めた長さの平均値）を意味し、 L_r は、平均展開長さ比を意味する。」

また、本発明においては、更に、当該隔壁の気孔が、隔壁厚さ方向に、下記条件式(3)（以下、単に「条件式(3)」ということがある。）に示す断層気孔分布を有するものが好ましい。

$$X < -3.3 \times P / 100 + 2.8 \quad \dots (3)$$

「上記条件式(3)中、 X は、下記数式(4)及び(5)（以下、それぞれ「

数式(4)」、「数式(5)」ということがある。)から求められる一次成分振幅スペクトル(F)と、二次成分振幅スペクトル(S)の平均値である。また、Pは、前記条件式(1)の場合と同様にして求められる気孔率を意味する。」

$$F = \sqrt{X_{SRe}(1)^2 + X_{SIIm}(1)^2} \quad \dots (4)$$

「上記数式(4)中、Fは、下記変換式(6)において、 $k=1$ とした際の一次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{SRe}(1)$ 、及び $X_{SIIm}(1)$ は、下記変換式(6)において、 $k=1$ とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

$$S = \sqrt{X_{SRe}(2)^2 + X_{SIIm}(2)^2} \quad \dots (5)$$

「上記数式(5)中、Sは、下記変換式(6)において、 $k=2$ とした際の二次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{SRe}(2)$ 、及び $X_{SIIm}(2)$ は、下記変換式(6)において、 $k=2$ とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

$$X_s(k) = \sum_{n=0}^{255} x(n) \left(\cos \frac{2\pi k}{256} \cdot n - j \sin \frac{2\pi k}{256} \cdot n \right) \quad \dots (6)$$

「上記変換式(6)中、 $X_s(k)$ は離散フーリエ変換を表わし、 k は次数を表わす。また、 n は、 $0 \sim 255$ の整数であり、隔壁断面を隔壁最表面部($n=0$)から厚さ方向へ順に 256 分割した際の分割位置を表わす。また、 $X(n)$ は、分割位置 $n \sim n+1$ までの隔壁断面領域で気孔部分が占める面積比率を表わす。」

本発明においては、隔壁の厚さを $350 \mu m$ 以下とすることが好ましい。また、ハニカム構造体全体について、 $40 \sim 800^\circ C$ における熱膨張係数を、 $1.0 \times 10^{-6}/^\circ C$ 以下とすることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、断層気孔率分布を測定する方法を示す隔壁の一部断面図の一例である。

図 2 は、図 1 に示す方法により求めた断層気孔率分布の一例を示すグラフである。

図 3 は、図 2 に示す断層気孔率分布を各級数でフーリエ変換した結果を示すグラフである。

図 4 は、気孔率と展開長さ比との関係について、各実施例及び各比較例の結果を示すグラフである。

図 5 は、気孔率と、一次成分振幅スペクトル (S) 及び二次成分振幅スペクトル (F) の平均値 (X) との関係について、各実施例及び各比較例の結果を示すグラフである。

図 6 は、一次成分振幅スペクトル (S) 及び二次成分振幅スペクトル (F) の平均値 (X) と、スート捕集圧損との関係について、各実施例及び各比較例の結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

既述の如く、本発明の多孔質ハニカム構造体は、コーディエライトを主成分とし、特定の気孔率及び平均気孔径の気孔を有し、更に各隔壁表面の展開長さ比と気孔率とが特定の条件式を満たす気孔率分布を有するものである。以下、本発明の実施の形態を、具体的に説明する。

本発明において、隔壁の主成分たるコーディエライトは、配向、無配向、 α 結晶質、 β 結晶質等のいずれでもよい。また、コーディエライト以外の成分として、例えば、ムライト、ジルコン、チタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、ジルコニア、スピネル、インディアライト、サフィリン、コランダム、又はチタニア等を 1 種単独又は 2 種以上含有するものであってもよい。

また、本発明においては、ハニカム構造体の隔壁が、気孔率 55 ～ 75 %、より好ましくは気孔率 65 ～ 75 % の高気孔率セラミックスで構成される。

気孔率が 55 % 未満であると、隔壁における排ガスに対する透過抵抗が大きす

ざるため、後述するように気孔分布を制御しても実用上支障のない程度まで圧力損失を低減することが困難となる。また、所望の触媒端持量を得ることも困難となる。一方、気孔率が75%を超えると、アイソスタティック強度が低くなり、ケースへの把持の際に破損を生じ易くなる。

また、本発明においては、この多孔質セラミックスの隔壁に存在する気孔が、平均気孔径15～35 μm のものである。

平均気孔径が15 μm 未満であると、捕集効率は高くなるものの、初期圧損が大きくなる。一方、平均気孔径が35 μm を超えると、後述の如く気孔分布を制御しても、実用上要求される捕集効率を確保することが困難となる。また、隔壁内部にスートが堆積し易く、再生処理の際に隔壁内部にスートが燃え残り易いため、再生処理後であっても、スート堆積圧損が低くない場合がある。

本発明のハニカム構造体は、更に、各隔壁表面の展開長さ比が隔壁全体の気孔率に対して特定の数値以上となる気孔分布、具体的には、前記条件式(1)の条件を満たす気孔分布を有している。

これにより、全気孔中、実質的に有用なスート堆積許容容積が大きくなるため、効果的に捕集効率を向上し、かつ捕集時間を長くすることができる。また、隔壁全体の気孔率に対する隔壁表面に開口する気孔の割合が多いため、効果的に圧力損失を低減し、又は触媒担持量の増大や担持した触媒の有効利用率の増大によって効果的に浄化性能を向上することができる。また、以上のことから明らかなように、ある程度隔壁全体の気孔率を低くしても、捕集効率、捕集時間、浄化性能、及び圧力損失について十分な特性を得ることが可能であり、延いてはアイソスタティック強度やスート限界再生量を増大させることができる。

本発明の多孔質ハニカム構造体における隔壁は、更に、厚さ方向の断層気孔分布が、前記条件式(3)に示す気孔分布を有しているものが、フィルター再生時の隔壁溶損、アイソスタティック強度、捕集効率、浄化性能、圧力損失、及び捕集時間といったハニカム構造体に求められる諸特性を総合的に更に向上させることができる点で好ましい。

即ち、前記条件式(3)の条件を満たすハニカム構造体は、断層気孔率分布の変動が小さく隔壁の存在する気孔が、隔壁内部に偏在せずに均一に分布している

。従って、隔壁内部には、スートが殆ど堆積せず、フィルター再生後に残存するスート量も少ないため、スート堆積圧損を更に小さくすることができる。また、前記条件式（3）の条件を満たすハニカム構造体は、隔壁各部で局所的にアイソスタティック強度の低下や熱容量の減少によるスート限界再生量の低下を招くことはないため、これらの特性を満足させながら、捕集効率の向上、捕集時間の長期化、及び圧力損失の低減をより高レベルで達成することができる。同様に、触媒担持量や担持した触媒の有効利用率を更に増大させるので、アイソスタティック強度を満足させながら、より高い浄化性能を達成することができる。

ここで、前記変換式（6）中に示す隔壁厚さ方向における断層気孔率分布は、走査型電子顕微鏡（SEM）により測定することができる。具体的には、まず、ハニカム構造体の隔壁断面を倍率100倍で観察し、その画像データを画像解析ソフトで2値化処理し、黒色部を気孔部分、白色部をハニカム基材部分とする。そして、図1に示すように、隔壁長さ方向に1mmの幅で、断面を隔壁厚さ方向に256分割し、分割された各断層面領域毎に気孔部分が占める面積の比率を算出して求める。図2に、このようにして求めた断層気孔率分布 $X(n)$ の一例を、図3に、図2に示す断層気孔率分布 $X(n)$ を各級数でフーリエ変換した結果を示す。

本発明においては、ハニカム構造体の隔壁厚さ、セル形状、セルピッチ等、隔壁が有する気孔の各種条件以外の点については特に制限はなく、用途等に応じて好適な設計とすればよい。もっとも、所望のフィルター機能を付与するためには、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で相互に異なる位置で目封じした構造とすることが好ましい。

また、ハニカム構造体の多孔質の隔壁に、触媒を担持して触媒体とすることができる。触媒担体として用いる場合には、セル密度は6～1500セル/インチ²（0.9～233セル/cm²）、隔壁の厚さは50～2000μm（約2～79mil）の範囲とすることが好ましい。また触媒担体として用いる場合の軸方向（排ガス流れ方向）長さは、通常は、60～300mm、好ましくは、100～250mmである。

また、触媒担体には、吸着層を設けてもよく、通常は、高比表面積を有するア

ルミナ、ゼオライトを主成分とするものが好適に使用される。ゼオライトは天然品、合成品のいずれでも良く、また種類は特に限定されないが、耐熱性、耐久性、疎水性の点で、Si/Al比が40以上のものが好適に用いられる。具体的にはZSM-5、USY、 β -ゼオライト、シリカライト、メタロシリケート等が好適に使用できる。

また、触媒成分はハニカム構造体に直接担持させてもよく、また、吸着層に担持させてもよい。

本発明においては、隔壁全体について均一な気孔分布を有し、前述したように、ある程度低気孔率化も可能であることから、隔壁をより薄くしても隔壁の溶損を防止し、所望のアイソスタティック強度を確保することができる。従って、隔壁厚さを350 μ m以下とすることで、圧力損失がより小さい、又は触媒有効利用率の高い多孔質ハニカム構造体とすることができる。

また、本発明のハニカム構造体は、隔壁表面付近の気孔を形成する手段として、コーディエライト化反応を阻害しない発泡済みの発泡樹脂を用いることで、40～800℃における熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下とすることができ、高温使用時における耐熱衝撃性を向上させることができる。

本発明において、上述した気孔分布とする方法としては、コーディエライト化原料に、造孔剤として、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂を添加、混練した坯土を用いて製造する方法が好ましい。

当初から中空の発泡済みの発泡樹脂を添加した坯土を用いると、当該坯土の押出し成形直後、押圧力から解放された発泡済みの発泡樹脂が、隔壁内で膨張するため、隔壁表面近くに存在するものは、隔壁表面からはみ出して膨張し、最終的にはその外壁が破裂して隔壁表面に開口する気孔が多数形成されることとなる。また、乾燥前の状態で、既に多数の気孔が形成されていると同様の状態であるため、その後の乾燥工程等でバインダーのゲル化によりハニカム成形体が硬化しても、それによって隔壁表面に開口する気孔の数が低減することはない。

もっとも、本発明においては、タルク、シリカ等のセラミックス原料について粒径を制御して、得られるフィルターの気孔率及び平均気孔径を制御する方法を組み合わせることもできる。但し、用いる粒径が大きすぎる場合には、発泡済みの

発泡樹脂を併用しても、所望の気孔分布とすることが困難となるので、タルクであれば、粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以下のもの、シリカであれば、粒径 $100\ \mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。

また、本発明においては、造孔剤として、例えば、カーボン、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等の他の材料を含有させてもよい。中でも、グラファイト等のカーボンは、バインダーや発泡樹脂が酸化分解して発熱を引き起こす温度域と異なる温度域で燃焼するため、焼成切れを発生させにくい点で好ましい。

また、発泡済みの発泡樹脂を造孔剤として単独で用いられる場合には、コーディエライト化原料 100 質量部に対して発泡済みの発泡樹脂を $0.5 \sim 5$ 質量部含有させることが好ましく、 $1 \sim 3.5$ 質量部含有させることがより好ましい。

発泡済みの発泡樹脂の含有量が 0.5 質量部未満であると、気孔率が 55% 未満となり得られるハニカム構造体の圧力損失が大きくなる。一方、発泡済みの発泡樹脂の含有量が 5 質量部を超えると、気孔率が 75% より大きくなり、得られるハニカム構造体のアイソスタティック強度及び熱容量が低下して実用に耐え難くなる。

更に、グラファイト等のカーボンと発泡済みの発泡樹脂を併用する場合には、同様の点から、コーディエライト化原料 100 重量部に対して、カーボンを $5 \sim 25$ 重量部、発泡済みの発泡樹脂を $0.5 \sim 3$ 重量部含有させることが好ましく、カーボンを $5 \sim 15$ 重量部、発泡済みの発泡樹脂を $1 \sim 3$ 重量部含有させることがより好ましい。

本発明においては、通常、この他の添加剤として、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、若しくはポリビニルアルコール等のバインダー、又はエチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、若しくはポリアルコール等の分散剤等を含有させることが好ましい。なお、本発明においては、乾燥工程におけるバインダーのゲル化によって成形体が硬化しても、気孔分布の偏りが生じないことは前述した通りである。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、各実施例及び各比較例で得られたハニカム構造体について以下に示す方法で評価を行った。

1. 評価方法

(1) 気孔の平均孔径

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで測定した。

(2) 気孔率

マイクロメリティックス社製の水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を 2.52 g/cc として、当該全気孔容積から、気孔率を計算した。

(3) 平均展開長さ比

テーラーホブソン社製の F T S - S 4 C 型表面粗さ測定機を用いて、任意に選択した 10 箇所の隔壁表面で、 $2 \mu\text{m R}$ の触針先端を隔壁表面に沿って、隔壁表面の直線長さ（開口した気孔の存在を無視した長さ）で 4 mm 接触させ、当該直線長さに対応する展開長さ（開口した気孔の内面を考慮した長さ）を測定した。次いで、10 箇所の隔壁表面における展開長さの平均値 (L_o) を求め、この平均展開長さ (L_o) を直線長さの 4 で除して平均展開長さ比 (L_r) を求めた。また、単位気孔率当たりの平均展開長さ比は、この平均展開長さ比を、前述した方法で求めた隔壁全体の気孔率で除して求めた。

(4) 断層気孔率の均一性（一次成分振幅スペクトル (S) と二次成分振幅スペクトル (F) の平均値 (X)）

図 1 に示すように、ハニカム構造体の隔壁断面を、隔壁長さ方向に 1 mm の範囲で SEM で撮影し、その画像データを画像解析ソフトで 2 値化処理し、黒色部を気孔部分、白色部をハニカム基材部分とした。その後、 $300 \mu\text{m}$ の隔壁を厚さ方向に 256 分割し、分割された各領域 ($n \sim n+1$) における気孔部分の面積比率を図 2 に示すように隔壁表面から順に算出した。次いで、隔壁厚さ方向における気孔部分の面積比率の変化をフーリエ解析して、周波数 (n) = 1, 2 の波として各波の振幅スペクトルを求め、それぞれ一次成分振幅スペクトル (S)、及び二次成分振幅スペクトル (F) とした。最後に、これらの数値の平均値 (

X) を求め、断層気孔率の均一性を評価した。

(5) 捕集効率

スートジェネレーターによりスートを発生させた排ガスを、各実施例及び比較例で得られたハニカム構造体に、一定時間（2分）通過させ、フィルター通過後排ガスに含まれるスートを濾紙で捕集し、スートの重量（ W^1 ）を測定した。また、同じ時間、スートを発生させた排ガスを、フィルターを通過させずに濾紙で捕集し、スートの重量（ W^2 ）を測定した。次いで、得られた各重量（ W^1 ）（ W^2 ）を以下に示す式（7）に代入して捕集効率を求めた。

$$(W^2 - W^1) / (W^2) \times 100 \quad \dots (7)$$

(6) スート捕集圧損

まず、各実施例及び比較例で得られたハニカム構造体の両端面に、内径 $\phi 130$ mm のリングを圧接し、このリングを介して、スートジェネレーターで発生させたスートを、ハニカム構造体の $\phi 130$ mm の範囲内に流入し、10 g のスートを捕集させた。次いで、ハニカム構造体がスートを捕集した状態で、 $2.27 \text{ Nm}^3/\text{min}$ の空気を流し、フィルター前後の圧力差を測定して、スートを捕集した状態での圧力損失を評価した。

(7) 排ガス浄化効率

各実施例及び比較例で得られたハニカム構造体に触媒を担持した触媒体をメタルケースにキャニングし、5リットルディーゼルエンジンを用いて、HCの浄化効率を評価した。エンジンからの排ガスをハニカム構造の触媒体に流し、触媒体に導入前の排ガス中のHC濃度 B_1 、及び触媒体通過後の排ガス中のHC濃度 B_2 を測定し、 $100 \times (B_1 - B_2) / B_1$ の計算した。

(評価結果)

表2、3に示すように造孔剤として発泡済みの発泡樹脂を、2～3.5質量部添加した実施例1～10のハニカム構造体では、隔壁の平均気孔径が、 $16.0 \sim 34.6 \mu\text{m}$ 、気孔率が $55.5 \sim 72.0\%$ であった。また、いずれの実施例でも、得られたハニカム構造体の気孔分布が、図4及び5に示すように、前記条件式（1）及び（3）の条件を満たしていた。また、比較的粗いタルク、シリカ原料を用いた実施例1及び7のハニカム構造体でも、これら関係式の条件を満た

たしており、発泡済みの発泡樹脂が成形直後に隔壁内で膨張するためと推察された。

これに対し、造孔剤としてグラファイメチルメタクリレート共重合体からなる発泡済みの発泡樹脂を2質量部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース4質量部、ラウリン酸カリ石鹸0.5質量部、水30質量部を投入、混練して可塑性とし、この可塑性の原料を、真空土練機でシリンダー状の坯土を成形し、押出し成形機に投入してハニカム状に成形した。

次いで、得られた成形体を、誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、所定の寸法に両端面を切断した。

次いで、このハニカム状の乾燥体における貫通孔を、同様の組成のコーディエライト化原料からなるスラリーで、貫通孔が開口する両端面で互い違いに目封じした。

最後に、1420℃、4時間、焼成して、サイズ： $\phi 144\text{ mm} \times L 152\text{ mm}$ 、隔壁厚さ： $300\text{ }\mu\text{m}$ 、セル数： 300 セル/inch^2 のハニカム構造体（ハニカムフィルター）を得た。

（実施例2～10、及び比較例1～8）

実施例1において、表1及び表2に示す組成のコーディエライト化原料及び造孔剤を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体（ハニカムフィルター）を得た。

（評価結果）

表2、3に示すように造孔剤として発泡済みの発泡樹脂を、2～3.5質量部添加した実施例1～10のハニカム構造体では、隔壁の平均気孔径が、16.0～34.6 μm 、気孔率が55.5～72.0%であった。また、いずれの実施例でも、得られたハニカム構造体の気孔分布が、図4及び5に示すように、前記条件式（1）及び（3）の条件を満たしていた。また、比較的粗いタルク、シリカ原料を用いた実施例1及び7のハニカム構造体でも、これら関係式の条件を満たしており、発泡済みの発泡樹脂が成形直後に隔壁内で膨張するためと推察された。

これに対し、造孔剤としてグラファイト、PET、及びPMMAを用いて製造

した比較例 1 ～ 4、6 のハニカム構造体では、気孔が内部に偏在し、図 4 及び 5 に示すように、前記条件式 (1) 及び (3) のいずれの条件も満たさなかった。

このため、図 5 に示すように、各実施例のハニカム構造体では、各比較例の同程度の気孔率を有するハニカム構造体に比べ、一次成分振幅スペクトルと二次成分振幅スペクトルの平均値 (X) が小さく、同気孔率のハニカム構造体の特性を比較すると、表 3 に示すように、各実施例のハニカム構造体の方が、各比較例のハニカム構造体よりも、捕集効率が高く、捕集圧損が低かった。また、図 6 に示すように、各ハニカム構造体を通じて、一次成分振幅スペクトルと二次成分振幅スペクトルの平均値 (X) が小さい程、スート捕集圧損が小さくなる傾向が認められた。

他方、非常に粗いシリカ原料を用いた比較例 5 のハニカム構造体では、シリカ粒子の一部が隔壁表面に現れて気孔を形成したため、前記条件式 (1) の条件を満たしたが、平均気孔径が $35\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、かつ前記条件式 (3) の条件は満たさなかった。このため、このハニカム構造体では、捕集効率が 65% と非常に低くなり、スート捕集圧損も非常に大きくなった。

また、 80°C 以上で発泡する未発泡の発泡樹脂を用いて製造した比較例 7 のハニカム構造体では、前記条件式 (1) 及び (3) のいずれの条件も満たさず、しかも気孔率が 44.4% と非常に低かったため、スート捕集圧損が非常に大きくなった。これは、乾燥工程でバインダーのゲル化により成形体が硬化し、未発泡の発泡樹脂が成形体内で膨張するのを妨げられたためと考えられた。

また、グラファイト 10 重量部と、発泡済みの発泡樹脂 3.5 重量部とを併用して製造した比較例 8 のハニカム構造体では、気孔率が 75% 以上となり、アイソスタティック強度が非常に小さくなったため、スート捕集圧損の測定用治具にセットすることができなかった。

(表 1)

	平均粒径 (μm)
タルク A	20
タルク B	45
カオリン	10
アルミナ	5
水酸化アルミニウム	3
熔融シリカ A	25
熔融シリカ B	40
シリカ A	5
シリカ B	130
グラファイト	40
発泡済み発泡樹脂	50
未発泡発泡樹脂	15
PMMA	55
PET	50

(表 2)

	コーデイエライト化原料調合割合(重量%)					造孔剤調合割合(重量%)					
	タルク	カオリン	アルミナ	水酸化 アルミニウム	シリカ	溶融シリカ	グラファイト	発泡済み 発泡樹脂	未発泡 発泡樹脂	PMMA	PET
実施例 1	B : 40	20	14	16		B : 10		2			
実施例 2	B : 40	20	14	16		A : 10		2			
実施例 3	B : 40	20	14	16		A : 10	10	2			
実施例 4	B : 40	20	14	16	A : 10		10	2			
実施例 5	B : 40	20	14	16		A : 10		2.5			
実施例 6	A : 39	19	14.5	16.5	B : 11			2.5			
実施例 7	B : 40	20	14	16		A : 10	10	2.5			
実施例 8	B : 40	20	14	16		A : 10		3			
実施例 9	B : 40	20	14	16	A : 10		10	3			
実施例 10	B : 40	20	14	16	A : 10			3.5			
実施例 11	B : 40	20	14	16		B : 10		2			
比較例 1	B : 40	20	14	16		B : 10	15			10	
比較例 2	B : 40	20	14	16		A : 10	20			10	5
比較例 3	B : 40	20	14	16		A : 10	25			15	10
比較例 4	B : 40	20	14	16		A : 10	25			25	10
比較例 5	B : 40	20	14	16	B : 10		20			10	5
比較例 6	A : 39	19	14.5	16.5	B : 11		20			10	5
比較例 7	B : 40	20	14	16		B : 10			2		
比較例 8	B : 40	20	14	16	A : 10		10	3.5			
比較例 9	B : 40	20	14	16		B : 10	15			10	

(表 3)

	気孔率 (%)	気孔径 (μm)	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)	隔壁表面 展開長さ比 L _r	L _r -(0.3×気孔率/100+0.91)	パワースペクトル 1,2次平均値 X	X-(-33×気孔率/100+28)	捕集効率 (%)	捕集圧損 (kPa)	排ガス浄化 効率(%)	
実施例 1	55.5	25.4	0.4	1.09	0.01	7.6	-2.1	90	9.8		
実施例 2	55.7	20.4	0.4	1.09	0.01	7.2	-2.4	92	9.5		
実施例 3	59.6	24.6	0.6	1.12	0.03	6.1	-2.2	90	8.9		
実施例 4	60.5	16.0	0.4	1.10	0.01	4.1	-3.9	96	8.1		
実施例 5	59.5	25.2	0.6	1.13	0.04	4.0	-4.4	90	8.0		
実施例 6	59.1	34.6	0.7	1.14	0.05	7.7	-0.8	85	9.4		
実施例 7	65.8	23.1	0.7	1.12	0.01	3.5	-2.8	91	7.1		
実施例 8	65.8	23.9	0.8	1.13	0.02	3.1	-3.2	90	6.8		
実施例 9	71.5	21.4	0.7	1.14	0.02	1.8	-2.6	93	6.2		
実施例 10	72.0	21.8	0.8	1.15	0.02	1.5	-2.7	92	5.9		
実施例 11	実施例1と同じ										93
比較例 1	55.6	25.3	0.4	1.06	-0.02	11.4	1.7	87	12.1		
比較例 2	59.4	21.7	0.5	1.07	-0.02	9.1	0.7	88	11.1		
比較例 3	65.1	22.4	0.7	1.09	-0.02	8.0	1.5	88	9.5		
比較例 4	70.9	22.6	0.8	1.09	-0.03	6.0	1.4	88	8.4		
比較例 5	58.0	39.2	1.1	1.13	0.05	13.7	4.8	65	12.1		
比較例 6	59.1	31.4	0.7	1.08	-0.01	11.8	3.3	79	11.4		
比較例 7	44.4	18.6	0.3	1.02	-0.02	14.1	0.8	97	13.1		
比較例 8	77.4	22.5	1.0	1.16	0.02	1.8	-0.7				
比較例 9	比較例1と同じ										85

※ 比較例 8 は強度が著しく弱いため、捕集効率、捕集圧損測定のための測定治具にセットできなかった。

(実施例 11)

実施例 1 において、貫通孔を目封じする工程を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてサイズ： $\phi 229.0\text{ mm} \times L 152.0\text{ mm}$ 、隔壁厚さ： $300\text{ }\mu\text{m}$ 、セル密度： $46.5\text{ セル}/\text{cm}^2$ のハニカム構造体（触媒担体）を製造した。

(比較例 9)

実施例 1 において、貫通孔を目封じする工程を行わなかったこと、及び表 1 及び表 2 に示す比較例 1 と同様の組成のコーディエライト化原料及び造孔剤を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、サイズ： $\phi 229.0\text{ mm} \times L 152.0\text{ mm}$ 、隔壁厚さ： $300\text{ }\mu\text{m}$ 、セル密度： $46.5\text{ セル}/\text{cm}^2$ のハニカム構造体（触媒担体）を製造した。

(評価結果)

得られた各ハニカム構造体に、高比表面積アルミナと白金系酸化触媒を 500 g 担持して触媒体としたところ、実施例 11 のハニカム構造体では、排ガス浄化効率が 93% と大きかった。これに対して比較例 9 のハニカム構造体では、同様に高比表面積アルミナと白金系酸化触媒を 500 g 担持して触媒体としているにも拘わらず、排ガス浄化効率は 85% と実施例 11 のハニカム構造体に比べ小さかった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、ディーゼルパーティキュレートフィルターや排ガス浄化用触媒担体等の排ガス浄化手段として好適な多孔質ハニカム構造体を提供することができる。より具体的には、スート等の捕集効率の向上、圧力損失の低減、及び捕集時間の長期化を効果的に達成することができ、延いてはフィルター再生時における溶損限界及びアイソスタティック強度を向上できるハニカムフィルター、並びに触媒の有効利用による浄化性能の向上や圧力損失の低減を効果的に達成することができるとともに、アイソスタティック強度に優れる触媒担体を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. コーディエライトを主成分とし、気孔率55～75%、平均気孔径15～35 μ mの多孔質セラミックスからなる複数の隔壁を備える多孔質ハニカム構造体であって、

該隔壁の気孔が、下記条件式(1)に示す気孔分布を有することを特徴とする多孔質ハニカム構造体。

$$L_r > 0.3 \times P / 100 + 0.91 \quad \dots (1)$$

「上記条件式(1)中、 L_r は、下記数式(2)により求められる平均展開長さ比を意味する。また、 P は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を2.52g/ccとした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」

$$L_r = L_o / 4 \quad \dots (2)$$

「上記数式(2)中、 L_o は、表面粗さ測定機を用い、隔壁表面の任意の10箇所について隔壁表面に沿って4mm(隔壁表面に開口した気孔の存在を無視した直線長さ)触針して求めた平均展開長さ(隔壁表面に開口した気孔の表面を含めた長さの平均値)を意味し、 L_r は、平均展開長さ比を意味する。」

2. 前記隔壁の気孔が、隔壁厚さ方向に、下記条件式(3)に示す断層気孔分布を有する請求の範囲第1項に記載の多孔質ハニカム構造体。

$$X < -3.3 \times P / 100 + 2.8 \quad \dots (3)$$

「上記条件式(3)中、 X は、下記数式(4)及び(5)から求められる一次成分振幅スペクトル(F)と、二次成分振幅スペクトル(S)との平均値である。また、 P は、水銀圧入式ポロシメーターで全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を2.52g/ccとした際に、当該全気孔容積から求められる気孔率を意味する。」

$$F = \sqrt{X_{SRe}(1)^2 + X_{SIIm}(1)^2} \quad \dots (4)$$

「上記数式(4)中、 F は、下記変換式(6)において、 $k=1$ とした際の一次

成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{\text{SRe}}(1)$ 、及び $X_{\text{Sim}}(1)$ は、下記変換式(6)において、 $k=1$ とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

$$S = \sqrt{X_{\text{SRe}}(2)^2 + X_{\text{Sim}}(2)^2} \quad \dots (5)$$

「上記数式(5)中、 S は、下記変換式(6)において、 $k=2$ とした際の二次成分振幅スペクトルを表わす。また、 $X_{\text{SRe}}(2)$ 、及び $X_{\text{Sim}}(2)$ は、下記変換式(6)において、 $k=2$ とした際の実数部と虚数部をそれぞれ示す。」

$$X_s(k) = \sum_{n=0}^{255} x(n) \left(\cos \frac{2\pi k}{256} \cdot n - j \sin \frac{2\pi k}{256} \cdot n \right) \quad \dots (6)$$

「上記変換式(6)中、 $X_s(k)$ は離散フーリエ変換を表わし、 k は次数を表わす。また、 n は、 $0 \sim 255$ の整数であり、隔壁断面を隔壁最表面部($n=0$)から厚さ方向へ順に 256 分割した際の分割位置を表わす。また、 $X(n)$ は、分割位置 $n \sim n+1$ までの隔壁断面領域で気孔部分が占める面積比率を表わす。」

3. 前記隔壁が、 $350 \mu\text{m}$ 以下の厚さである請求の範囲第1項又は第2項に記載の多孔質ハニカム構造体。

4. $40 \sim 800^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が、 $1.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下である請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の多孔質ハニカム構造体。

図 1

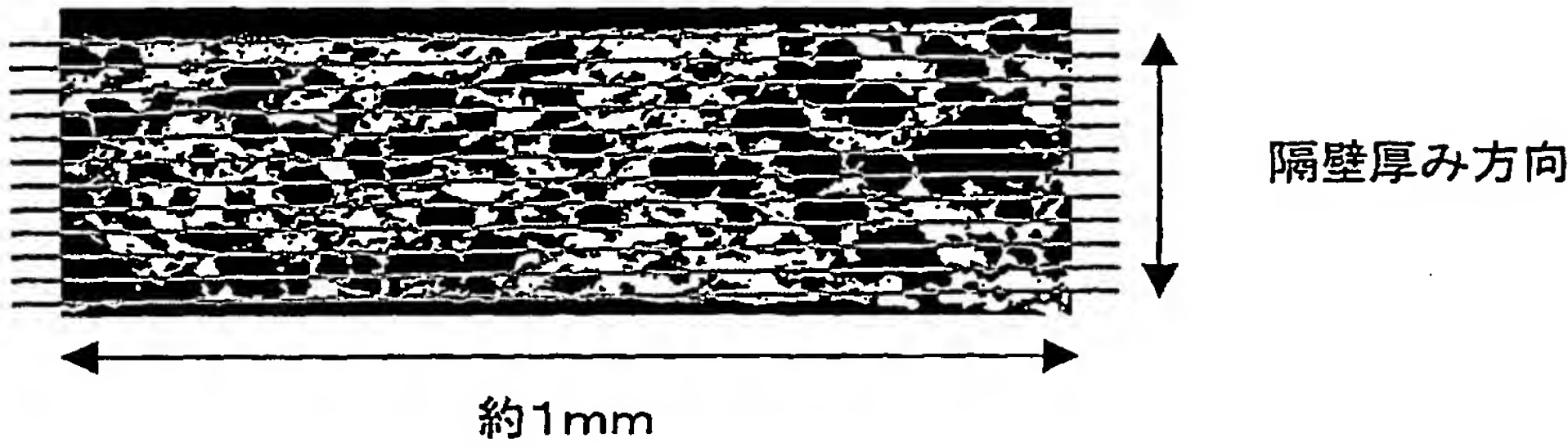
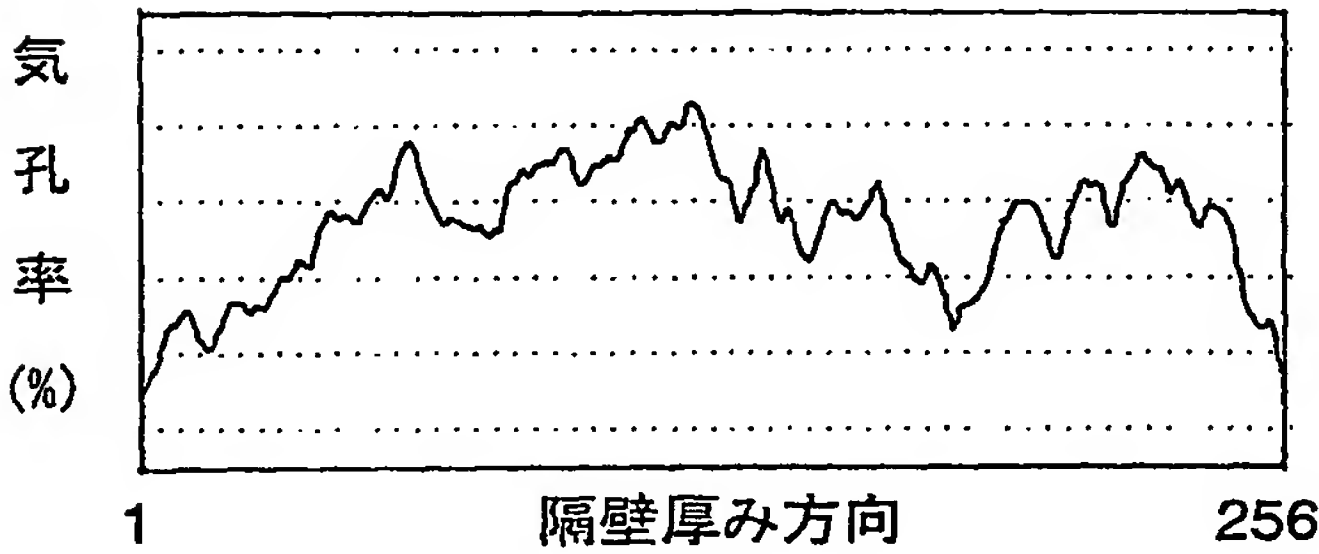
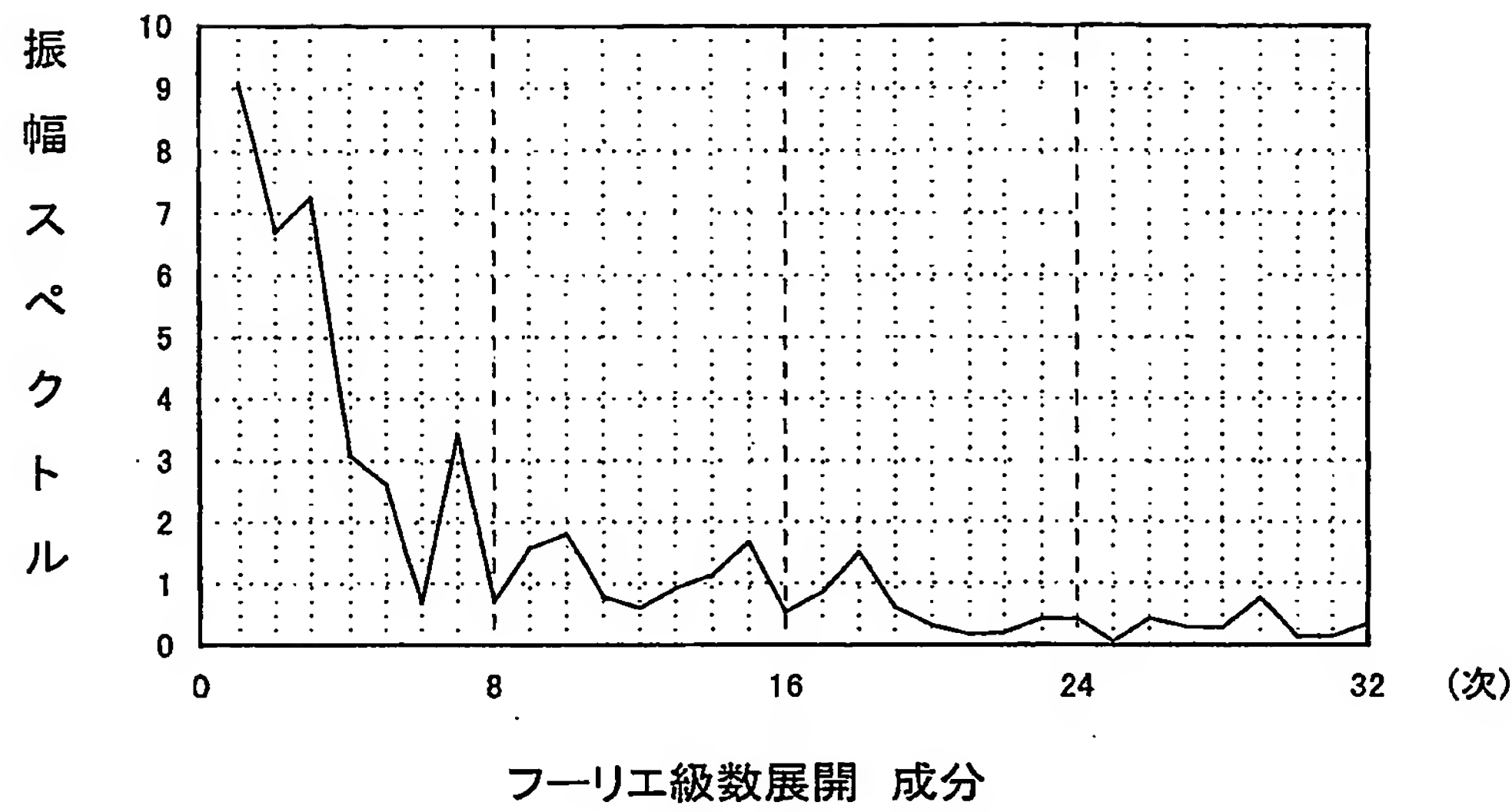


図 2



2/5

図 3



3/5

図 4

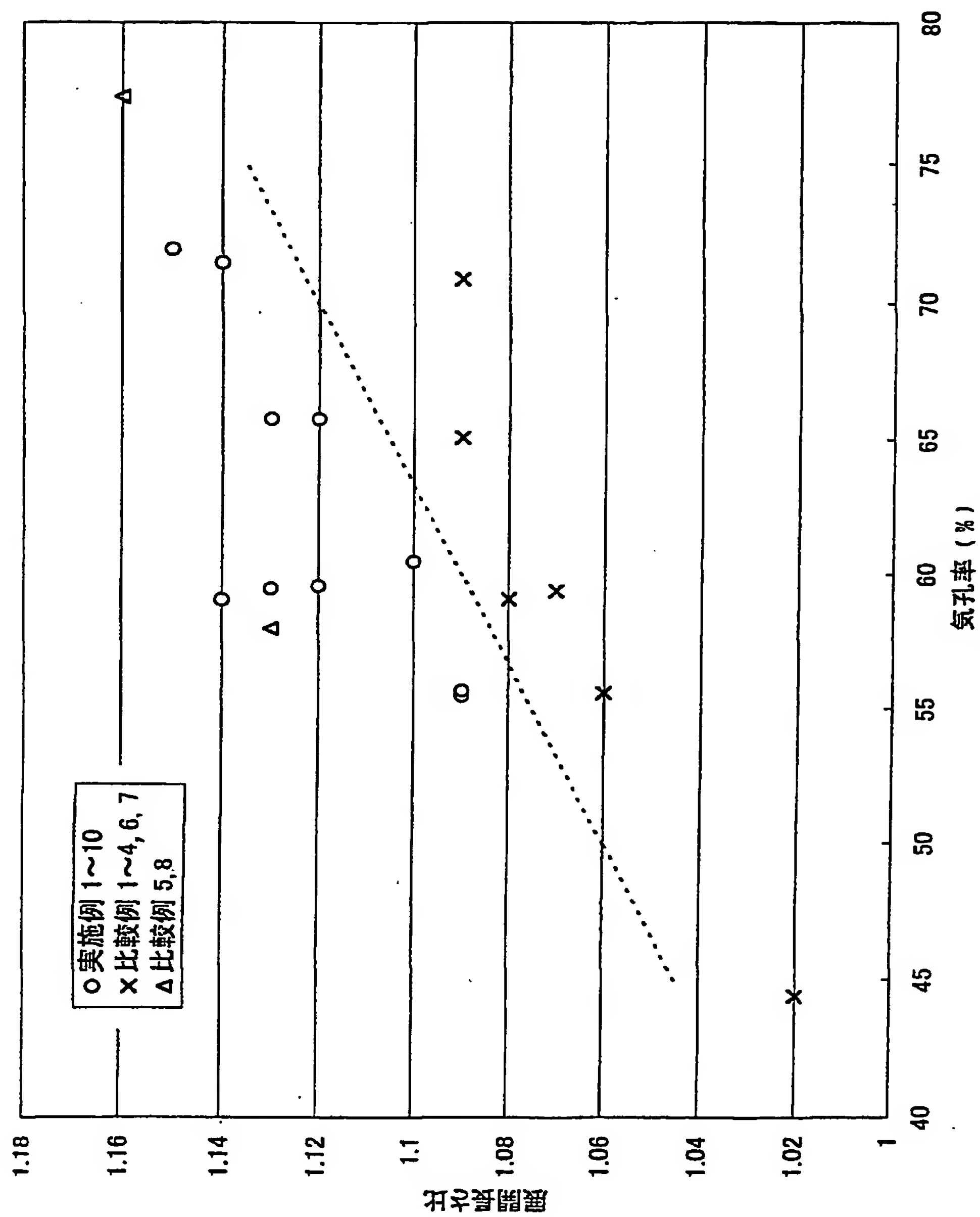
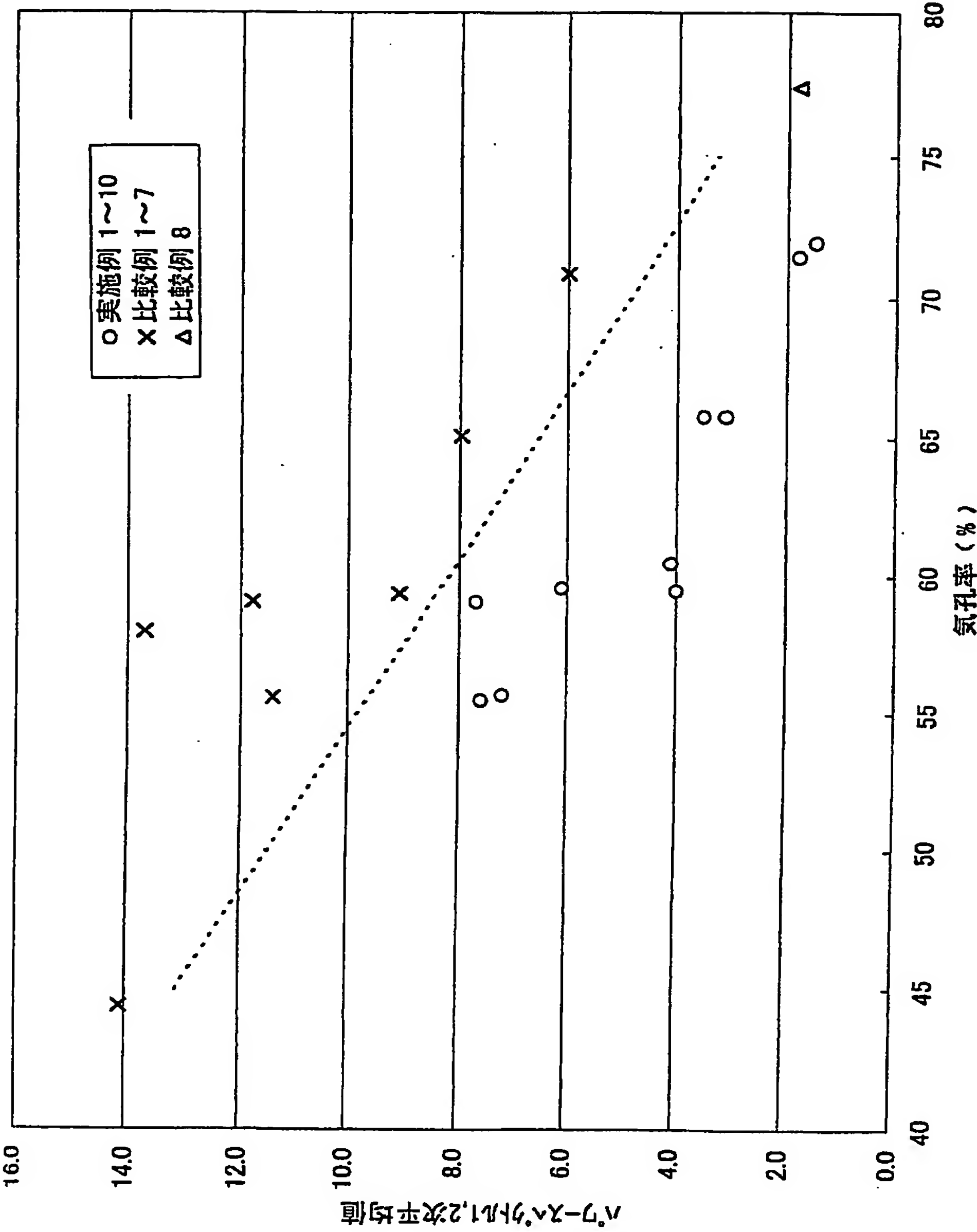
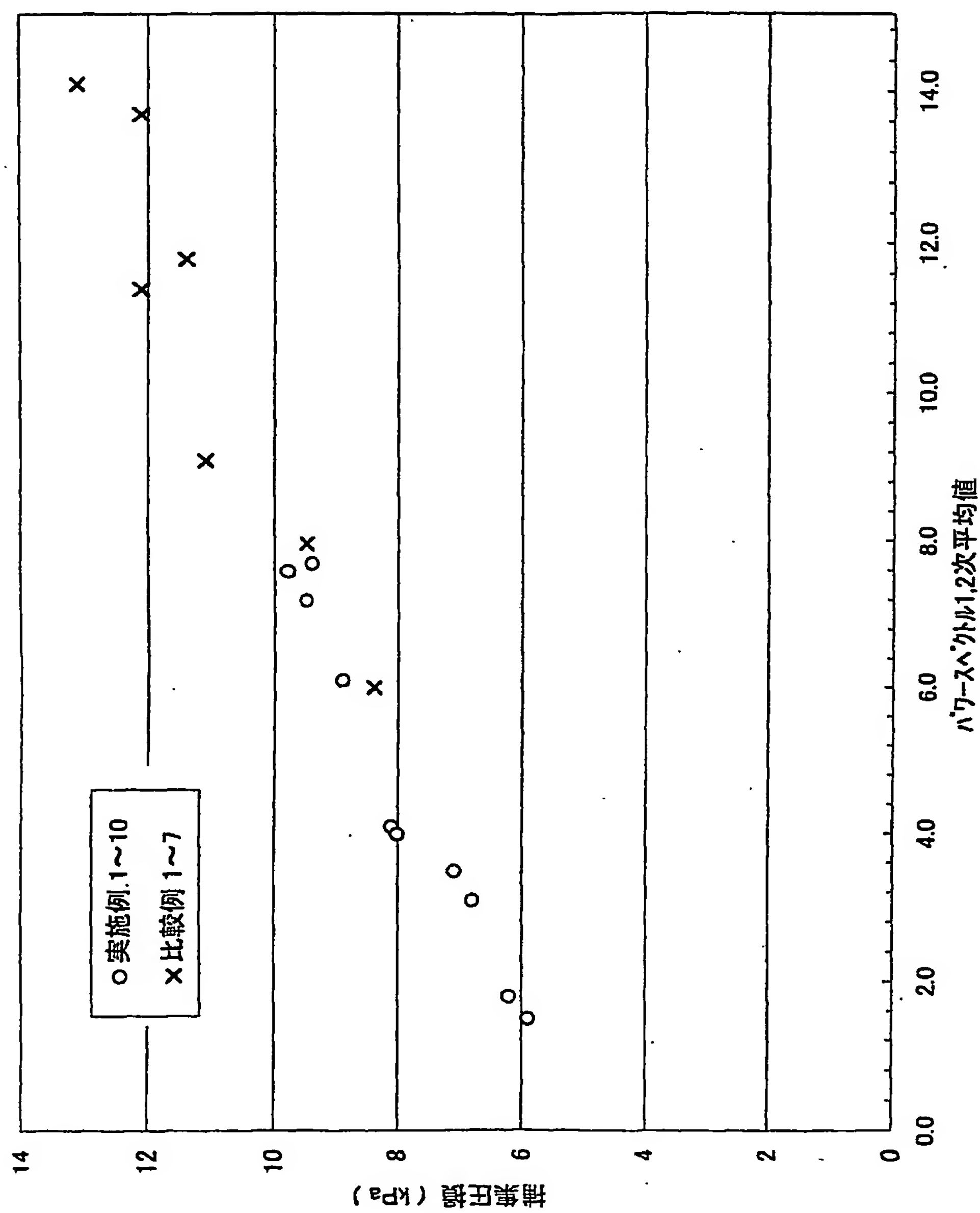


図 5



5/5

図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/20, 46/00, F01N3/02, C04B38/00, B01J32/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/20, 46/00, F01N3/02, C04B38/00, B01J32/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5545243 A (NGK INSULATORS, LTD.), 13 August, 1996 (13.08.96), Full text & JP 7-163823 A & EP 658363 A1	1, 3, 4 2
A	US 5733352 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 31 March, 1998 (31.03.98), Full text & JP 10-052618 A & EP 761279 A1	1-4
A	US 5634952 A (NGK INSULATORS, LTD.), 03 June, 1997 (03.06.97), Full text & JP 8-000931 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 June, 2003 (12.06.03)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03082

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-014711 A (Ibiden Co., Ltd.), 18 January, 1990 (18.01.90), Claims; page 4, lower left column, line 1 to page 7, upper right column, line 1 (Family: none)	1-4
A	US 5463462 A (NGK INSULATORS, LTD.), 31 October, 1995 (31.10.95), Full text & JP 6-337251 A & EP 624788 A1	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B01D39/20, 46/00, F01N3/02, C04B38/00, B01J32/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B01D39/20, 46/00, F01N3/02, C04B38/00, B01J32/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996		
日本国公開実用新案公報 1971-2003		
日本国登録実用新案公報 1994-2003		
日本国実用新案登録公報 1996-2003		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US 5545243 A (NGK INSULATORS, LTD.), 1996.08.13, 全文 & JP 7-163823 A & EP 658363 A1	1, 3, 4 2
A	US 5733352 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1998.03.31, 全文 & JP 10-052618 A & EP 761279 A1	1~4
A	US 5634952 A (NGK INSULATORS, LTD.), 1997.06.03, 全文 & JP 8-000931 A	1~4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献		
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの		
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの		
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの		
「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
12.06.03	24.06.03	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4Q 8618
日本国特許庁 (ISA/JP)	新居田 知生	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3466
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-014711 A (イビデン株式会社) , 1990. 01. 18, 特許請求の範囲, 第4頁左下欄第1行-第 7頁右上欄第1行, (ファミリーなし)	1~4
A	US 5463462 A (NGK INSULATORS, LTD.) , 1995. 10. 31, 全文 & JP 6-337251 A & EP 624788 A1	2